

# リン酸-シリカ系ガラス被覆方向性珪素鉄板に関する研究

著者	嶋中 浩
号	500
発行年	1980
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11449">http://hdl.handle.net/10097/11449</a>

氏 名 <sup>しま</sup>嶋 <sup>なか</sup>中 <sup>ひろし</sup>浩

授 与 学 位 工 学 博 士

学 位 授 与 年 月 日 昭 和 55 年 9 月 10 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 25 年 3 月

京都大学理学部化学科卒業

学 位 論 文 題 目 リン酸—シリカ系ガラス被覆方向性珪素鉄板に関する  
研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 津屋 昇 東北大学教授 岩崎 俊一  
東北大学教授 穴山 武 東北大学教授 高橋 実  
東北大学教授 臼井進之助

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 本研究の目的と構成（緒論）

高磁束密度方向性珪素鉄板は、各結晶粒の〔001〕軸が圧延方向によく揃っておりそのずれが少ない。それゆえ高透磁率と低鉄損以外に、優れた低磁歪の特性を持っている。そのため電気メーカでは、この材料を使って、省エネルギーに向く低損失のトランスを製作すると共に、最近大きな問題となっているトランスの騒音の低減を達成しようと努力している。

しかし一般に方向性珪素鉄板の磁歪は、圧延方向の圧縮応力の印加によって急激に増大することはよく知られており、また、トランスの鉄心製作の際、不可避免的に圧縮応力が印加されるので、この高磁束密度方向性珪素鉄板の低磁歪の特性を実機に生かしきれない難点があった。

これを解決する方法は鉄板にあらかじめ張力を付加しておくことが有効であるとする報告は、1960年特許として提案されており、また張力付加には熱膨張係数の小さいガラスの被覆が有効であるとする特許が提出されている。しかし今日まで実用化には至らなかった。

また張力を付加することによって鉄損の低減の可能なことは古くから文献に示唆されており、高透磁率の方向性珪素鉄板においては、張力付加は鉄損の低減に極めて有効であるとする報告が動機づけとなって、筆者らは昭和45年に張力を付加する絶縁被膜の開発を始めた。そして幾多の工業化実験を重ねて、昭和49年に安定した生産技術を確立した。本報告は、この開発過程におけ

る研究成果をまとめたものである。

一般に方向性珪素鉄板の絶縁被膜は、箱型炉で行う高温水素焼鈍によって形成されたフォルス  
テライト ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 下地被膜の上に、リン酸塩被覆を行う、いわゆる二重構造をしており、そ  
のそれぞれの技術について、今日までおびただしい数の特許が提出されているものの、その被膜形  
成機構に関する学術報告は、この技術が確立されて30年になるにもかかわらず、皆無に近い状況  
であるので、製品の開発と共に、被膜形成機構についても検討を加え現象の本質的な解明をめざ  
した。

本報告書の構成は 頁の別表に示したように第2章から第5章までがその中心をなす研究成果  
である。

すなわち第2章では本研究における必須の装置である交流磁歪測定器の製作について説明し、  
次いで熱膨張係数の異なる5種類のガラスフリットを用いて実際にガラス被覆を行い、その磁歪  
の圧縮応力特性をしらべると共に張力を付加する因子について理論的考察を行った。この実験に  
よって得られた最大の成果は、ガラスフリットによるガラス被覆の実用化は極めて困難である  
という知見であった。

第3章では従来のリン酸塩被覆に準じた方法の可能性について模索し、Mg, Ca, Ba, Sr,  
Zn, Al およびFeのリン酸塩とコロイダルシリカの混合液からの被膜の形成について系統的な  
研究を行い、さらにクロム酸添加の効果についてしらべ、処理液組成としてリン酸マグネシウム  
-シリカ-クロム酸の混合処理液が付加張力において、また熱的安定性においても最適であるこ  
とを見つけたことを報告する。

第4章では、リン酸マグネシウムとコロイダルシリカの混合液から800℃、1分という低温短  
時間の加熱によってガラス化が達成されることを、X線回折、赤外分光、および示差熱分析など  
の物理的手段で追跡した結果を報告する。

第5章では、リン酸マグネシウム-シリカガラス被覆を行った高磁束密度方向性珪素鉄板の製  
品が実際に歪感受性の低減に貢献していることを磁区観察によって確認したこと、また同時に鉄  
損の低減およびトランスの騒音低減に貢献している事実について報告する。

## 第2章 ガラスフリットを用いた張立付加ガラス被覆の実用化の検討

まず最初に、本研究において必須の装置である交流自動磁歪測定器の製作について説明を加え  
た。すなわち、セラミックカートリッジを検出器に用いて幅30～150 mm, 最大印加圧縮応力、  
 $0.8 \text{ kg/mm}^2$ で50 Hzにおける磁歪 ( $\lambda_{pp}$ ) を磁束密度 (B) および圧縮応力 ( $\sigma$ ) の関数として  $\lambda_{pp}$   
-B および  $\lambda_{pp}$ - $\sigma$  曲線を自動的に描かせるようにした。磁歪の感度は約  $2 \times 10^{-7}$  で磁束密度の均  
一性は1.7 Tで±2%以内、また測定値の再現性は1.7 Tで  $\lambda_{pp}$ -B特性で±10%以内  $\lambda_{pp}$ - $\sigma$ 特性  
で±10～15%であった。磁歪測定器のブロック図をFig. 1に示した。

次いでTable 1に示したように熱膨張係数が  $4.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  から  $11.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  までの5種類の  
ガラスフリットを調製し、実際に塗布焼付けてその磁歪の応力特性をしらべFig. 2に示したよう  
に、小さい熱膨張係数のガラスほど付加張力大きいという結果を得た。ついで付加張力に与え

# リン酸-シリカ系ガラス被覆方向性珪素鉄板に関する研究



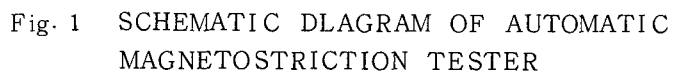


Table 1 Chemical composition and several properties of the glass frit used

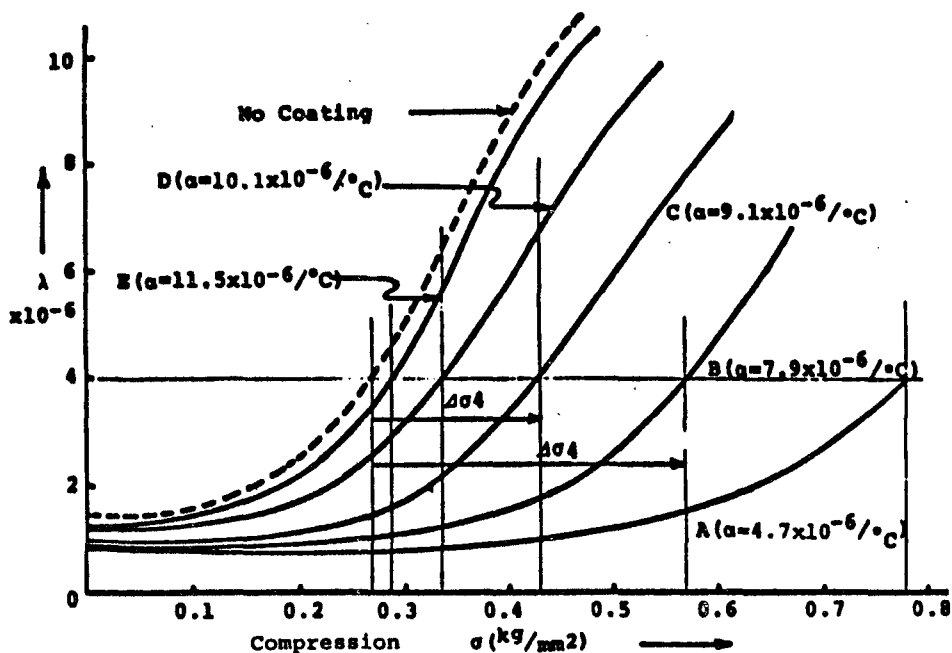


Fig. 2 Effect of Thermal Expansion Coefficient of Glass Flit on Magnetostriction

Glass	$\sigma_m$ (kg/mm <sup>2</sup> ) Calculated* theoretically	$\sigma_m$ (kg/mm <sup>2</sup> ) Estimated from $\lambda$ - $\sigma$ curve
A	0.532	0.502
B	0.261	0.292
C	0.150	0.155
D	0.087	0.065
E	0.021	0.017

\* Coating thickness is 6  $\mu$ m in both side

Table 2 Ter. sile stress in steel induced by glass coating

インダーを考慮に入れなければならず、ガラスフリットを用いるガラス被膜の実用化は総合的に考えて困難であるという結論に達した。

る因子について、考察を加えMosesの式より理論的に計算した張力値とFig. 2における磁歪の応力特性から推定した張力値 ( $\Delta\sigma_4$ ) はTable 2に示したように、かなりよく一致した。

しかしこのガラス被覆材の試料を結束し800°Cで歪取焼鈍すると、隣合ったガラスが融着をおこすという欠陥のあることが判明し、その原因は使用したガラスがすべて550°C以下の低いガラス転移点のためと推定した。そしてまたガラス転移点の高いガラスでは被覆の平滑化に難点のあるように推察され、また低温で接着力のないガラスフリットでは、バ

### 第3章 各種リン酸塩とコロイダルシリカを用いたリン酸塩—シリカ系被膜形成実験

ガラスフリットを用いるガラス被覆法に代えて、従来のリン酸塩被覆に準じた方法で、簡単に、安価でしかも有効なガラス被覆法について模索した。そしてリン酸塩とコロイダルシリカの混合液を塗布焼付ける方法を考案し、各種リン酸塩の張力に与える影響について系統的な実験を行った。

すなわちTable 3 に示したようにMg, Ca, Ba, Sr, Fe, Zn, Al のリン酸塩とコロイダルシリカの各種割合に混合した処理液を、高磁束密度方向性珪素鉄板に塗布焼付けて、その磁歪の圧縮応力特性から付加張力 ( $\Delta\sigma_4$ ) を比較検討した。その結果はFig. 3 に示したように、付加張力はMg のリン酸塩が最も高く、次いでAl のリン酸塩が高いことがわかった。また各種リン酸塩とコロイダルシリカの混合物の熱膨張係数を測定して、Al およびMg のリン酸塩で約  $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  と小さい値であった。

	reagent ( $\text{MO}/\text{P}_2\text{O}_5$ molar ratio)		$\text{SiO}_2/\text{phosphate}$ (calculated as $\text{P}_2\text{O}_5$ ) molar ratio
Mg	colloidal silica	magnesium phosphate solution ( $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5=1/1$ )	(a) 8.5 / 1.5 (b) 8 / 2 (c) 7.5 / 2.5 (d) 7 / 3 (e) 6.5 / 3.5 (f) 6 / 4
Ca	colloidal silica	calcium phosphate solution ( $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1/2$ )	(b) 8 / 2 (d) 7 / 3
Sr	colloidal silica	strontium phosphate solution ( $\text{SrO}/\text{P}_2\text{O}_5=1/2$ )	
Ba	colloidal silica	barium phosphate solution ( $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1/2$ )	
Fe	colloidal silica	iron phosphate solution ( $\text{FeO}/\text{P}_2\text{O}_5=1/2$ )	
Zn	colloidal silica	zinc phosphate solution ( $\text{ZnO}/\text{P}_2\text{O}_5=1/2$ )	
Al	colloidal silica	aluminium phosphate solution ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=1/3$ )	(a) 8.5 / 1.5 (b) 8 / 2 (c) 7.5 / 2.5 (d) 7 / 3 (e) 6.5 / 3.5 (f) 6 / 4

Table 3 Composition of insulating coating Solutions

次にMg およびAl のリン酸塩を含む被覆剤に限定して、歪取焼鈍の影響をしらべた。その結果をFig. 4 に示したが、Al のリン酸塩を使用した被膜は  $800^{\circ}\text{C}$  2 hr 以上の焼鈍でしだいに付加張力 ( $\Delta\sigma_4$ ) が低下することが判明した。その原因をさぐるため被膜を剥離してX線回折を行った結果をFig. 5 に示したが、リン酸アルミニウムを含む被膜では $\alpha$ -クリストバライトの析出と粗大化が検出された。 $\alpha$ -クリストバライトの熱膨張係数は  $53 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ) と極めて大きいものであり、これが焼付時間の増加と共に付加張力を低下させる大きな原因であると推定した。

また、リン酸マグネシウムとコロイダルシリカに無水クロム酸添加の効果をしらべ、コロイダ

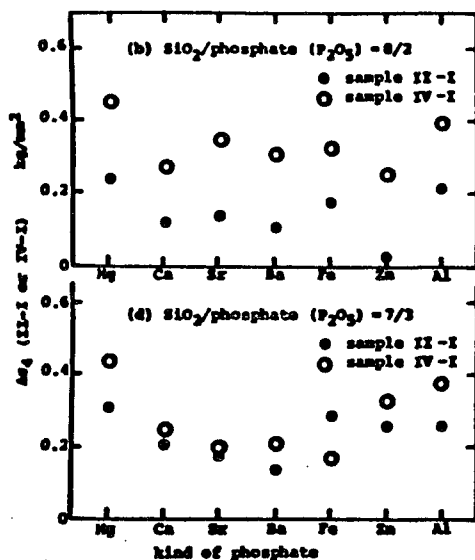


Fig. 3

$\Delta\sigma_4$  obtained from the stress inducing coating containing one of (Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Zn, and Al) phosphate

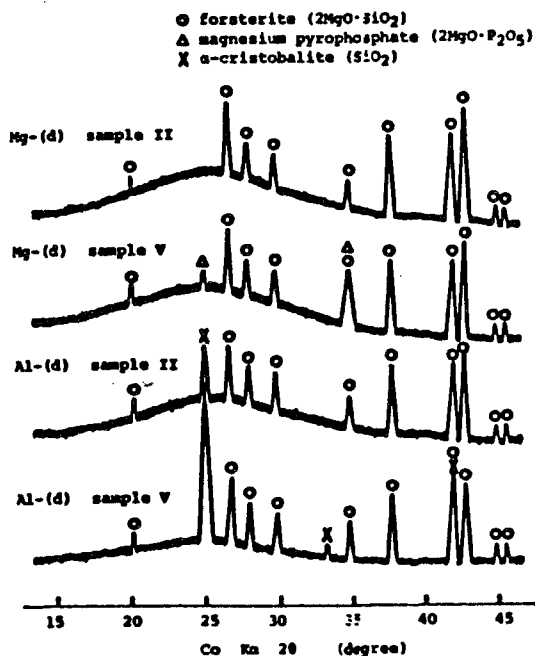


Fig. 5

X-ray diffraction patterns of the coating layer exfoliated from the silicon steel sheets

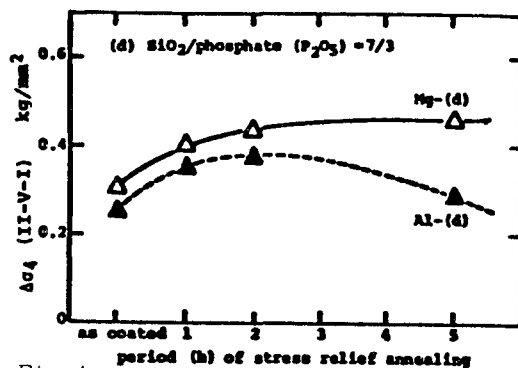


Fig. 4

Effect of the period of the stress relief annealing at 800°C in N₂ atm. on the  $\Delta\sigma_4$

ルシリカ 100cc に  $\text{CrO}_3$  を 7 gr. に添加することによって、表面外観と吸湿性を改善すると共に 130°C のガラス転移点の上昇が得られ、最終的にリン酸マグネシウム—コロイダルシリカー—無水クロム酸の最適配合処理液を決定した。

#### 第 4 章 リン酸マグネシウム—シリカ被膜のガラス化について

リン酸マグネシウムとコロイダルシリカの混合液を 800°C 1 分の低温短時間の加熱によってガラスを形成するならば、これは極めて特異な現象であるので、そのガラス化反応について検討を加えた。すなわち現象をガラス化反応に限定するため 0.4 mm 厚のステンレス板上に塗布焼付けてのち、被膜を剥離して、X 線回折および赤外分光などの方法で同一組成のガラスと比較検討した。Fig. 6 に X 線回折チャートを Fig. 7 に同一試料の赤外吸収スペクト



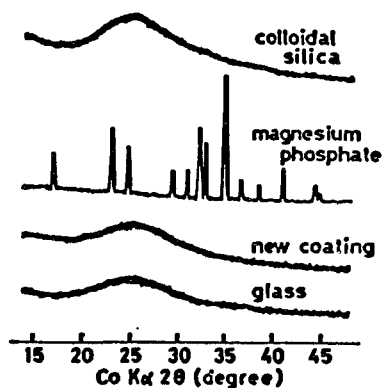


Fig. 6 X-ray diffraction patterns

colloidal silica ; Dried "Snoutex-o" at 800°C  
 magnesium phosphate ; Heated monobasic magnesium phosphate at 800°C  
 new coating ; Exfoliated magnesium phosphate-silica coating on stainless steel  
 glass ; prepared by melting the same composition

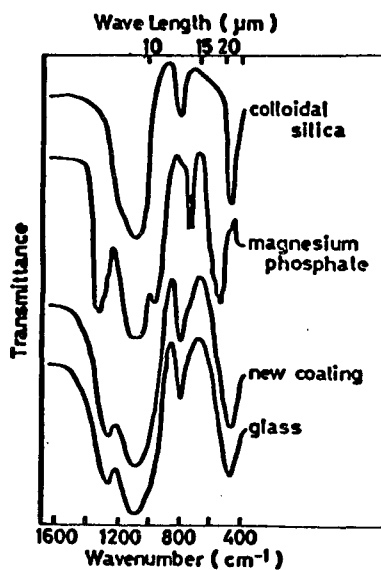


Fig. 7

Infrared absorption spectra

colloidal silica ; Dried "Snoutex-o" at 800°C  
 magnesium phosphate ; Heated monobasic magnesium phosphate at 800°C  
 new coating ; Exfoliated magnesium phosphate-silica coating on stainless steel  
 glass ; prepared by melting the same composition

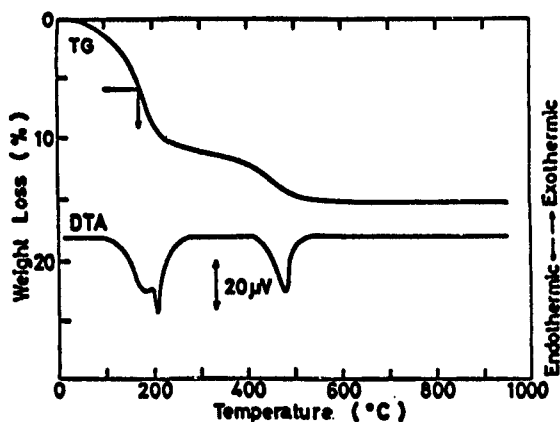


Fig. 8

Differential thermal analysis and thermo-gravimetric analysis of dried magnesium phosphate-silica coating solution

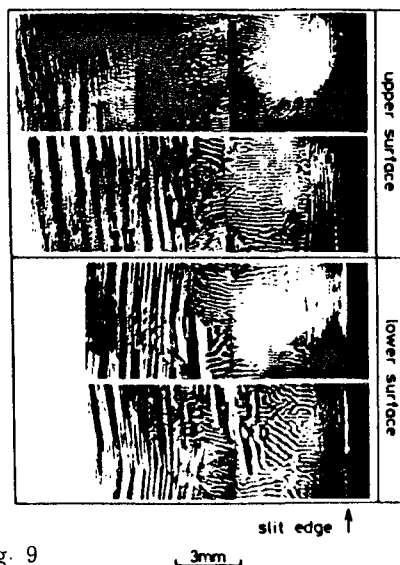


Fig. 9

Domain structure in the vicinity of slit edge of specimen 1 (with conventional phosphate coating).

ルを示した。これより800℃1分の熱処理でガラス化が達成されていることがわかった。

また処理液の乾燥物質を示差熱分析および熱天秤分析を行った結果がFig.8である。第一リン酸塩からメタリン酸塩に変化するまでに脱水に相当する吸熱と重量減少が認められ、500℃以上の温度においては吸熱や発熱および重量変化は認められないところから500℃以上においてガラス化が進行しているものと推定された。

## 第5章 リン酸マグネシウム—シリカガラス被膜を持った方向性珪素鉄板の磁区観察による歪感受性の検討と鉄損の改善

このようにして開発したリン酸マグネシウム—シリカガラス被膜を持った高磁束密度方向性珪素鉄板の張力効果について検討した。すなわち、スリット加工時の歪の導入の程度がガラス被膜を持った製品と従来のリン酸塩被膜を持った製品で異なるか否かを磁区観察によって確認した。磁区観察には最近開発された加速電圧の高い走査型電顕を用い被膜を通して直接磁区観察を行った。Fig.9には通常のリン酸塩被覆材のスリッター加工端部近傍の磁区構造を示したが、歪導入により大きなストレスパターンの発生が認められた。それに反してFig.10にはガラス被覆材の磁区構造を示したが、ストレスパターンの発生は認められなかった。またFig.11には両種被覆材の圧縮応力印加時の磁区構造を示したが、リン酸塩被覆材では $0.3\text{ kg/mm}^2$ の圧縮応力の印加によってストレスパターンが出現しているが、ガラス被覆材では $0.6\text{ kg/mm}^2$ の圧縮応力の印加でわずかに一部にストレスパターンが出現した。これよりガラス被覆材では約 $0.5\text{ kg/mm}^2$ の張力が付加される

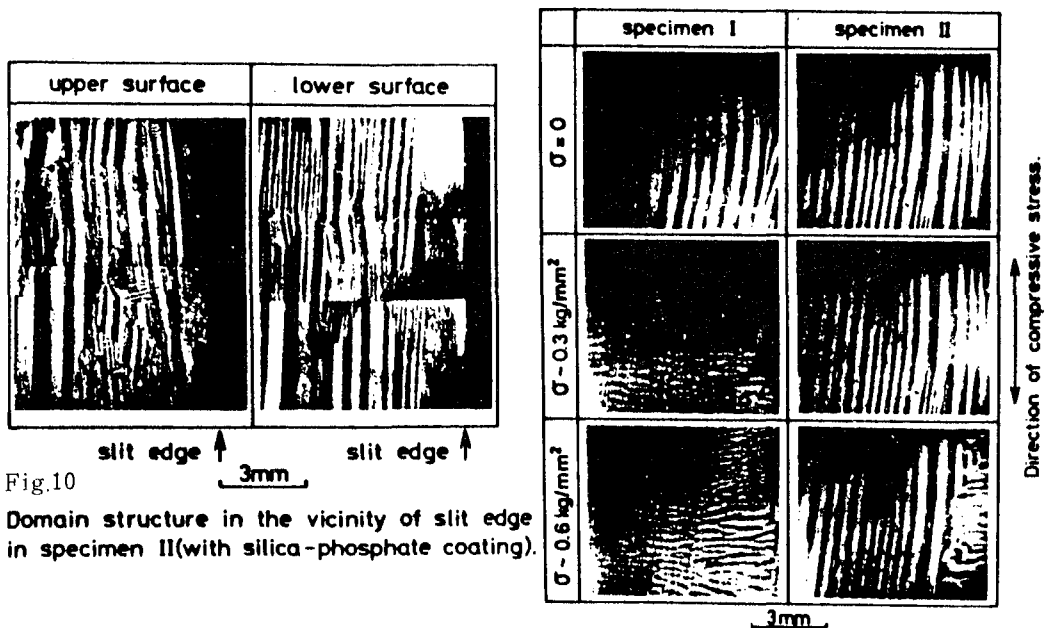


Fig. 11 Changes of domain structure by longitudinal compressive stress,  $\sigma$ .

ことによって歪の導入が阻止されていることがわかった。

スリッター加工材の磁歪測定結果も、この磁区観察結果とよく符号しており磁歪の大きくなりない最小スリット幅は、リン酸塩被覆材では125mm、ガラス被覆材では50mmであった。

次にこの材料を用いて150KVAのモデルトランスを製作し騒音への効果をしらべた結果がFig.12であり、ガラス被覆材で3ホーン騒音の低下が認められた。

また張力付加の鉄損への影響をしらべた結果がFig.13であり、ガラス被膜によって0.5kg/mm<sup>2</sup>の張力が付加された場合、約0.03kg/mm<sup>2</sup>(1.7Tの場合)の鉄損の低下が認められた。またその磁区を観察した結果180°磁区幅の減少が認められた。

## 第6章 総括

高磁束密度方向性珪素鉄板の低磁歪の優れた特性を生かしてトランスの騒音を低減するため張力を付加する絶縁被膜の開発をめざした。

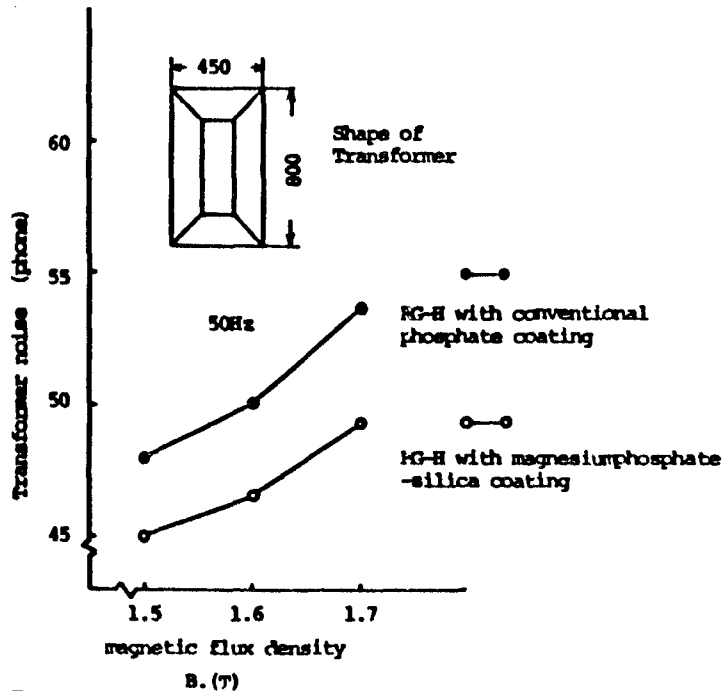


Fig. 12

Transformer noise in RG-H with various coating.

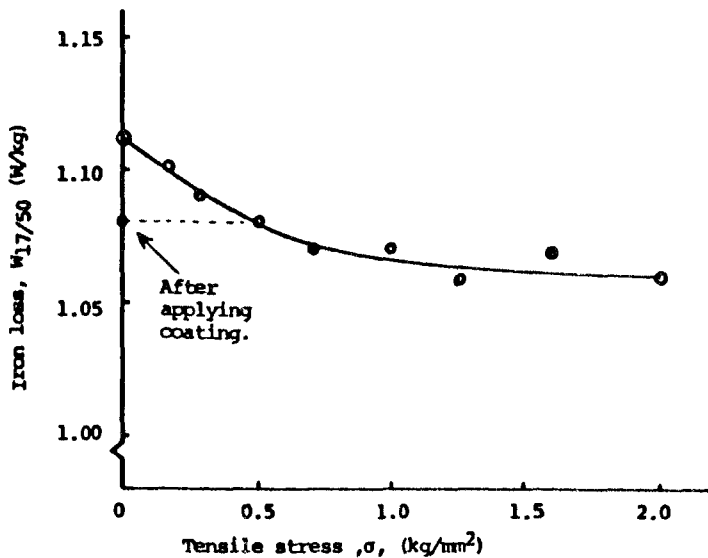


Fig. 13

Effect of Tensile stress on Iron loss.

Sample: 0.30mm RG-H

張力を付加して騒音を低減しようとする提案は古くからあり、またそれには熱膨張係数の小さいガラスを被覆することが有効であるとする提案はあったが、簡単で安価でしかも有効な方法は今日まで実現するに至らなかった。

筆者らはリン酸マグネシウムとコロイダルシリカの混合液を鉄板に塗布して800℃1分の低温短時間の加熱で、張力を付加するガラス被覆の開発に成功した。

使用するリン酸塩について、Mg, Ca, Ba, Sr, Al, Zn およびFeのリン酸塩について系統的にしらべ、付加張力の大きいのはリン酸マグネシウムとリン酸アルミニウムであるが、リン酸アルミニウムの場合には、歪取焼鈍によって、熱膨張係数の極めて大きな $\alpha$ -クリストバライトの析出によって付加張力が低下するのに対し、リン酸マグネシウムは熱的に安定であることを見つけ、さらに無水クロム酸の添加によって、表面外観と吸湿性とガラス転移点の改善が達成されて、最適処理液組成を決定した。

次に、この処理液の加熱によるガラス化反応を追跡し、800℃1分の加熱によってガラス化の達成を確認した。

このようにして得られたガラス被覆高磁束密度方向性珪素鉄板（RG-H）の製品は、被膜によって約 $0.5\text{ kg/mm}^2$ の張力が付加され、スリッター加工時の歪の導入が阻止されていることを、走査型電子顕微鏡による磁区観察によって確認した。

またこの製品でトランスの鉄心を製作し、騒音への影響をしらべた結果、約3ホーンの低減が確認された。

この被膜は現在川鉄において「Mコーティング」の名称で、方向性珪素鉄板の全製品に適用されて毎月約8000トン生産され、国内外に市販されて、優れた絶縁被膜として高い評価を得ている。

## 審 査 結 果 の 要 旨

珪素鉄板の低磁歪特性を達成することは、低損失の実現による電気機器の効率向上と、トランス騒音の低減という環境問題とが同時に解決されるので極めて重要な課題である。珪素鉄板の低磁歪特性を実現するには、各結晶粒の $\langle 100 \rangle$ 軸と圧延方向となす角の小さい方向性珪素鉄板を作り、これに張力を加えることが必要である。著者は方向性珪素鉄板を絶縁ガラスで被覆して安定した低鉄損珪素鉄板を製造する方法を確立するための系統的研究を行った。本論文はこの研究成果をまとめたもので全文6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と意義について述べている。

第2章では、方向性珪素鉄板試料で巾150mmまで観測可能な交流自動磁歪測定器の製作について述べている。この装置を用いて、各種組成に調整されたガラスフリットを用いて被覆した方向性珪素鉄板の磁歪を測定し、熱膨張係数の小さいガラスを用いる場合程磁歪の圧縮応力特性が小さいことを明らかにした。またガラスフリットを用いた被覆では、歪取焼鈍を行うことによって融着を生じ、後で剥離を起すことがあることを見出した。

第3章では、Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al およびFeの各リン酸塩とコロイダルシリカおよび水との混合液を作り、珪素鉄板試料に塗布して焼付け、ガラス被覆形成の実験を行った。その結果、この被覆は剥離を起さず、付加張力は熱膨張係数の小さなリン酸Mgを用いた場合が最も高く、磁歪の応力特性が最も優れていることを見出した。さらに、これらの最適混合比、焼付温度を決定した。これらの系統的研究結果は重要な知見といえる。

第4章では、リン酸Mg-シリカガラス被覆試料におけるガラス化過程を検討した結果について述べている。まず試料に800℃、1分の加熱処理を行うと、同じ組成のガラスと殆んど一致するX線回折強度および赤外線吸収スペクトルが得られることを明らかにした。さらにガラス被覆生成過程で付加張力を大きくするためにガラス化温度を高くする目的で無水クロム酸を添加する研究を行った。ここで著者は示差熱分析、熱天秤および熱膨張の測定を行い、無水クロム酸の7g/100mlの添加でガラス化温度を約130℃高めることができることを見出している。これらは珪素鉄板におけるガラス被覆生成過程を始めて明らかにしたもので高く評価される。

第5章では、まずガラス被覆を行った珪素鉄板では切断加工を受けても試料の劣化が少ないことを磁区観察によって確かめ、さらにこれが鉄損と変圧器騒音を低減したことについて述べている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文はリン酸シリカ系ガラスを用いる被覆形成法により、方向性珪素鉄板の磁歪の低圧縮応力特性を実現し、鉄損と変圧器騒音を低減しうることを明らかにしたもので、電気工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。